

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-182768

(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

(21)Application number : 11-245939

(71)Applicant : DENSO CORP
KIDO JUNJI

(22)Date of filing : 31.08.1999

(72)Inventor : SUZUKI HARUMI
KIDO JUNJI
ISHIKAWA TAKESHI

(30)Priority

Priority number : 10288185 Priority date : 09.10.1998 Priority country : JP

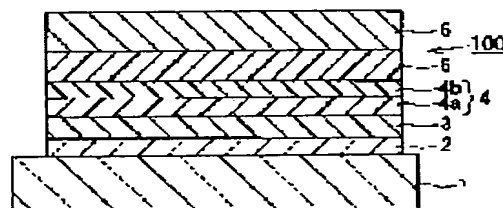
(54) ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To simultaneously emit light with a hole transport luminescent layer and an electron transport luminescent layer and optionally display color in a visible light region in an organic EL(electroluminescence) element having structure in which the hole transport luminescent layer directly comes in contact with the electron transport luminescent layer.

SOLUTION: An EL element 100 is formed by stacking in order an anode 2, a hole injection layer 3, a light-emitting layer 4, an electron injection layer 5, and a cathode 6 on a substrate 1.

The light-emitting layer 4 has stacked structure formed by direct contact of a hole transport luminescent layer 4a containing a fluorescent material in a hole transport material of base material with an electron transport luminescent layer 4b containing a fluorescent material in an electron transport material of base material, the fluorescence peak wave lengths in a solid state of the hole transport material and the electron transport material are in a range of 380 nm or more but less than 510 nm, and fluorescence spectra in the solid state of the fluorescent materials are overlapped with fluorescence spectra in the solid state of the hole transport material and the electron transport material, or positioned on the long wave length side.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3287344
[Date of registration]	15.03.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3287344号
(P3287344)

(45)発行日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(24)登録日 平成14年3月15日(2002.3.15)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 5 B 33/14

識別記号

F I

H 0 5 B 33/14

B

請求項の数2(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平11-245939

(22)出願日 平成11年8月31日(1999.8.31)

(65)公開番号 特開2000-182768(P2000-182768A)

(43)公開日 平成12年6月30日(2000.6.30)

審査請求日 平成13年3月15日(2001.3.15)

(31)優先権主張番号 特願平10-288185

(32)優先日 平成10年10月9日(1998.10.9)

(33)優先権主張国 日本(J P)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000004260

株式会社デンソー

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(73)特許権者 597011728

城戸 淳二

山形県米沢市中央2丁目6番6号 サン
ロード米沢中央408

(72)発明者 鈴木 晴視

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式
会社デンソー内

(72)発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9丁目4番
地3

(74)代理人 100100022

弁理士 伊藤 洋二 (外2名)

審査官 今関 雅子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機EL素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極(2)と陰極(6)とからなる一対の電極(2、6)間に有機化合物を含む発光層(4)を挟持してなる有機EL素子において、
前記発光層(4)は、前記陽極(2)側に位置し正孔輸送性材料を母材として第1の蛍光材料が含有されている正孔輸送性発光層(4a)と、前記陰極(6)側に位置し電子輸送性材料を母材として前記第1の蛍光材料とは異なる発光色を有する第2の蛍光材料が含有されている電子輸送性発光層(4b)とが直接接している積層構造を有しており、
前記正孔輸送性材料及び前記電子輸送性材料の固体状態の蛍光ピーク波長が、共に380nm以上510nm未満の範囲にあり、
前記各蛍光材料の固体状態の蛍光スペクトルは、前記正

孔輸送性材料及び前記電子輸送性材料の固体状態の蛍光スペクトルと重なっているかまたは長波長側に位置しており、
前記正孔輸送性材料と前記電子輸送性材料の伝導帯最低準位の差と、前記正孔輸送性材料と前記電子輸送性材料の価電子帯最高準位の差とを比較し、これら準位差の値の差が0.2eV以下であることを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 陽極(2)と陰極(6)とからなる一対の電極(2、6)間に有機化合物を含む発光層(4)を挟持してなる有機EL素子において、
前記発光層(4)は、前記陽極(2)側に位置し正孔輸送性材料を母材として第1の蛍光材料が含有されている正孔輸送性発光層(4a)と、前記陰極(6)側に位置し電子輸送性材料を母材として前記第1の蛍光材料とは

異なる発光色を有する第2の蛍光材料が含有されている電子輸送性発光層(4b)とが直接接している積層構造を有しており、

前記正孔輸送性材料及び前記電子輸送性材料の固体状態の蛍光ピーク波長が、共に380nm以上510nm未満の範囲にあり、

前記各蛍光材料の固体状態の蛍光スペクトルは、前記正孔輸送性材料及び前記電子輸送性材料の固体状態の蛍光スペクトルと重なっているかまたは長波長側に位置しており、

前記各蛍光材料のうちの少なくとも一つの伝導帯最低準位が、前記正孔輸送性材料の伝導帯最低準位と前記電子輸送性材料の伝導帯最低準位との間にあり、

かつ、前記各蛍光材料のうちの少なくとも一つの価電子帯最高準位が、前記正孔輸送性材料の価電子帯最高準位と前記電子輸送性材料の価電子帯最高準位との間にあり、

前記正孔輸送性材料と前記電子輸送性材料の伝導帯最低準位の差と、前記正孔輸送性材料と前記電子輸送性材料の価電子帯最高準位の差とを比較し、これら準位差の値の差が0.2eV以下であることを特徴とする有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、陽極と陰極とからなる一対の電極間に挟持された有機化合物を含む発光層を有し、多色発光を行なう有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、多色発光する有機EL素子として、特開平8-78163号公報に記載のものがある。これは、異なる発光色を有する正孔輸送性発光層(陽極側に位置する)と電子輸送性発光層(陰極側に位置する)とをキャリア再結合領域制御層(キャリアブロック層)を挟んで積層した構造によって、正孔輸送性発光層と電子輸送性発光層からの発光を同時に得ることで多色発光を行い、両発光が総合された発光色が白色となるようにしたものである。

【0003】ここで、正孔輸送性発光層及び電子輸送性発光層は、各々、母材としての正孔輸送性材料及び電子輸送性材料に、蛍光材料(ドーパント)を含有したものが用いられる。なお、通常、有機EL素子においては、母材及びドーパント共に、固体状態で蛍光性を有する材料が用いられる。

【0004】かかる構成を有する上記有機EL素子は、次のように多色発光を行なう。即ち、一対の電極(陽極、陰極)から正孔輸送性発光層に正孔を注入し、電子輸送性発光層に電子を注入し、介在するキャリア再結合領域制御層を介して、両発光層内にて正孔と電子の再結合により励起子を発生させる。この励起子から各母材も

しくは各蛍光材料にエネルギーが付与され、発光する。

【0005】ここで、キャリア再結合領域制御層はホールブロック性を有し、膜厚を変えることで上記両発光層間におけるキャリア(正孔、電子)の移動を制御し、キャリアの再結合領域を、どちらか片方の発光層としたり両発光層としたりというように適宜制御できる。つまり、適切な膜厚に設定することで、異なる発光色を持つ両発光層を同時に発光させ、多色発光が行なわれる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、本発明者等は、上記従来公報について検討したところ、上記両発光層において母材と蛍光材料との組合せを変えて、同時に多色発光を行なうことにより、総合された発光色としては、白色のみならず可視光領域の種々の色が可能となることを確認した。これは、上述のように、キャリア再結合領域制御層の膜厚を適宜制御することで、母材と蛍光材料との組合せに応じて、キャリアの再結合領域を両発光層とできるためである。

【0007】しかし、キャリア再結合領域制御層は、その層厚が薄く(例えば3nm)、成膜する上で制御困難であるという問題がある。そのため、同時発光可能か否かは、キャリア再結合領域制御層の膜厚に微妙に依存し、両発光層で同時発光させようとしても、例えば、膜厚が薄すぎると電子輸送性発光層のみの発光、同膜厚が厚すぎると正孔輸送性発光層のみの発光となってしまう。

【0008】因みに、本発明者等は、上記両発光層を直接接した構造で、両発光層の同時発光を試みたところ、キャリア再結合領域制御層が無いが故に、母材と蛍光材料の組合せによっては、片方の発光層のみの発光となり、両発光層の同時発光ができなかった。

【0009】従って、キャリア再結合領域制御層を用いることなく両発光層を直接接した構造とした場合には、母材と蛍光材料の組合せにおいて、使用できる種類に制約が生じるため、総合された発光色として可視光領域において任意の表示色を得ることができないという問題が起こってくる。

【0010】本発明は、上記問題点に鑑みて、正孔輸送性発光層と電子輸送性発光層とが直接接した構造を有する有機EL素子において、両発光層にて同時発光を行い、可視光領域における任意な表示色を可能とすることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】ところで、上述の本発明者等の検討における、両発光層を直接接した構造とした場合の同時発光ができない母材と蛍光材料の組合せとしては、例えば、正孔輸送性発光層において、母材が青色発光を有する α -ナフチル・フェニル・ベンゼン(α -NPD)、蛍光材料が青色発光を有するペリレンであり、電子輸送性発光層において、母材が緑色発光を有す

るトリス(8-キノリール)アルミニウム(A1q)、蛍光材料が赤色発光を有する4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン(DCM1)である、という例がある。

【0012】この例では、電子輸送性発光層中の蛍光材料(DCM1)は発光するが、正孔輸送性発光層中の蛍光材料(ペリレン)は発光せず、全体としてはオレンジ色発光であった。この現象から、次のようなことが考えられる。

【0013】1つめは、電子輸送性発光層と正孔輸送性発光層とで、母材の発光色が異なる場合、両母材のエネルギー準位(伝導帯最低準位または価電子帯最高準位)が大きく異なるため、キャリア(正孔、電子)が両発光層の界面を越えて移動しにくく、両発光層にてキャリアの再結合が行なわれ難いという事である。上記例では、正孔輸送性発光層から電子輸送性発光層への正孔の移動(注入)は起こるが、反対方向への電子の移動(注入)が起こりにくく、電子輸送性発光層のみでキャリアの再結合が起こると考えられる。

【0014】2つめは、キャリア(正孔と電子)の再結合により発生する励起子のエネルギーは、再結合が行なわれる発光層の母材のエネルギーギャップ(伝導帯最低準位と価電子帯最高準位との差)に依存するという事である。つまり、母材のエネルギーギャップは、母材の発光色波長に依存し、短波長領域となるほど(つまり赤→緑→青の順に)エネルギーギャップが大きくなる。

【0015】上記例では、電子輸送性発光層の母材であるA1qは、緑色発光を有する材料であるため、赤色発光を有する蛍光材料(DCM1)よりも短波長領域にありエネルギーギャップは大きい。しかし、この緑色発光を有するA1qは、共に青色発光を有する正孔輸送性発光層の母材(α -NPD)及び蛍光材料(ペリレン)に比べて、長波長領域にありエネルギーギャップは小さい。

【0016】電子輸送性発光層で発生した励起子のエネルギーは母材であるA1qに依存する。エネルギー移動は、水が高所から低所へ流れる如く行なわれるため、この励起子のエネルギーは、よりエネルギーの小さいDCM1には移動するが、両発光層の界面を越えて、よりエネルギーの大きい正孔輸送性発光層の各材料に移動せず、正孔輸送性発光層は発光しないと考えられる。

【0017】これらの考えに基づいて、本発明者等は、両母材のエネルギー準位の差を小さくしてキャリア(正孔、電子)が界面を越えて両発光層に移動しやすくすること、及び、キャリア再結合による励起子のエネルギーを大きくしてこのエネルギーが界面を越えて両発光層に移動しやすくすること、に着目し、以下の技術的手段を採用することとした。

【0018】即ち、請求項1記載の発明は、陽極(2)側に位置する正孔輸送性発光層(4a)と陰極(6)側

に位置する電子輸送性発光層(4b)とが直接接した構造を有する有機EL素子において、両発光層(4a、4b)の母材である正孔輸送性材料及び電子輸送性材料の固体状態の蛍光ピーク波長を共に380nm以上510nm未満の範囲とし、両発光層(4a、4b)のドープメントである第1及び第2の各蛍光材料の固体状態の蛍光スペクトルを、両母材の固体状態の蛍光スペクトルと重なっているかまたは長波長側に位置するものとしたことを特徴としている。

【0019】ここで、各蛍光材料の固体状態の蛍光スペクトルが両母材の固体状態の蛍光スペクトルと重なっているとは、少なくとも一部重なっていればよく、両スペクトルが同一波長領域にある場合も含む。

【0020】本発明では、両発光層(4a、4b)の各々の母材の固体状態の蛍光ピーク波長を、共に380nm以上510nm未満の範囲、つまりEL素子において通常、青色波長領域とされる範囲にしているため、キャリア(正孔、電子)が界面を越えて両発光層(4a、4b)に移動しやすくすることができる。

【0021】また、本発明では、両発光層(4a、4b)の各母材の固体状態の蛍光ピーク波長を、可視光領域における最も短波長側である上記青色波長領域とし、更に、両発光層(4a、4b)の各蛍光材料の固体状態の蛍光スペクトルを、両母材の固体状態の蛍光スペクトルと重なっているかまたは長波長側に位置するものとしているため、ドープメントである蛍光材料を、青、緑、赤の各色領域つまり可視光領域全域から任意に選択することができる。

【0022】それにより、両発光層(4a、4b)において上記青色波長領域に有る母材のエネルギーギャップを大きくできるから、励起子のエネルギーを大きくすることができる。そのため、この十分に大きい励起子エネルギーは、同じ発光層内又は界面を越えて他方の発光層に移動し、各蛍光材料に付与されて、各蛍光材料を同時に発光させることが可能となる。

【0023】よって、本発明によれば、蛍光材料の発光色を可視光領域から任意に適宜選択でき、両発光層(4a、4b)にて各蛍光材料を同時に発光させることができるため、総合された発光色として可視光領域における任意な表示色を可能とすることができる。

【0024】なお、本発明でいう固体状態の蛍光ピークとは、明確なピーク(線スペクトル)でなくとも、幅を持ったバンドスペクトルであればよいことを確認している。また、正孔輸送性材料は価電子帯最高準位が-5.6eV以上であるもの、電子輸送性材料は伝導帯最低準位が-2.7eV以下であるものが好ましい。

【0025】また、請求項2記載の発明は、両発光層(4a、4b)の各蛍光材料のうちの少なくとも一つの伝導帯最低準位を、正孔輸送性材料の伝導帯最低準位と電子輸送性材料の伝導帯最低準位との間とし、かつ、各

蛍光材料のうちの少なくとも一つの価電子帯最高準位を、正孔輸送性材料の価電子帯最高準位と電子輸送性材料の価電子帯最高準位との間としたことを特徴としている。

【0026】両発光層(4a、4b)の界面のエネルギー障壁は、両発光層(4a、4b)の伝導帯最低準位の差及び両発光層(4a、4b)の価電子帯最高準位の差である。これらの差は主に母材により決まるが、本発明では、伝導帯最低準位及び価電子帯最高準位が上記関係となるような蛍光材料を添加することにより、両発光層(4a、4b)の界面のエネルギー障壁を緩和させ、この界面を越えたキャリアや励起子エネルギーの移動を、より容易にすることができる。

【0027】また、キャリア再結合による励起子のエネルギーを大きくしてこのエネルギーが界面を越えて両発光層に移動しやすくとすること、について、更に検討を進めたところ、以下のようなことがわかった。

【0028】例えば、両発光層を直接接した構造とした場合の同時発光ができない母材と蛍光材料の組合せの例として述べた上記例(正孔輸送性発光層において、母材：青色発光を有する α -NPD、蛍光材料：青色発光を有するベリレン、電子輸送性発光層において、母材：緑色発光を有するAlq、蛍光材料：赤色発光を有するDCM1)について述べる。

【0029】ここで、正孔輸送性発光層の母材(正孔輸送性材料) α -NPD及び電子輸送性発光層の母材(電子輸送性材料)Alqについて、伝導帯最低準位は、それぞれ、 -2.4 eV 、 -3.1 eV であり、また、価電子帯最高準位は、それぞれ、 -5.4 eV 、 -5.6 eV である。ここで、正孔輸送性材料 α -NPDと電子輸送性材料Alqの伝導帯最低準位の差は 0.7 eV 、価電子帯最高準位の差は 0.2 eV であり、これら準位差の値の差は 0.5 eV となり、伝導帯最低準位の差が価電子帯最高準位の差よりも大きいため、上述のように、正孔は注入されても、電子は注入されにくい。

【0030】このような正孔輸送性材料と電子輸送性材料における伝導帯最低準位の差及び価電子帯最高準位の差について、検討したところ、請求項1、2記載の発明のように、これら準位差の値の差が 0.2 eV 以下であれば、両発光層(4a、4b)へのキャリア(正孔、電子)の注入特性を向上でき、注入したキャリアの再結合効率を高めることができることを見出した。

【0031】そして、請求項1、2記載の発明によれば、両発光層にて同時発光を行い、可視光領域における任意な表示色を可能とするとともに、伝導帯最低準位の差及び価電子帯最高準位の差のバランスがとれた正孔輸送性材料／電子輸送性材料の積層構造にすることで、電子と正孔を適度に界面障壁によりブロックし、界面近傍の両方の各々の発光層(4a、4b)でのキャリアの再結合を実現でき、結果として両発光層(4a、4b)か

らの高効率な発光を得ることが出来る。

【0032】なお、上記した括弧内の符号は、後述する実施形態記載の具体的手段との対応関係を示す一例である。

【0033】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図に示す実施形態について説明する。本実施形態は、正孔輸送性発光層と電子輸送性発光層とが直接接した構造を有する有機EL素子において、両発光層からの同時発光により、総合された発光色として白色発光を行なうEL素子に適用されたものとして説明する。図1は、本実施形態に係るEL素子100の断面構成を示す説明図である。なお、以下、本実施形態に述べる材料は公知のものであるが、代表的なものについては、図2ないし図4に、その主骨格を表す。

【0034】1は、可視光に対して透明性を有する基板であり、例えばガラス等から構成される。基板1の一面上には、透明性を有する導電膜からなる陽極2が形成されている。陽極2は、例えばインジウム-錫の酸化物(ITO)から構成することができ、その膜厚は例えば $100\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、好ましくは 150 nm 程度とできる。

【0035】陽極2の上には、正孔輸送性(正孔注入性)の有機材料から構成された正孔注入層3が積層形成されている。この膜厚は $10\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ 程度であり、好ましくは 20 nm 程度とできる。この有機材料は、正孔輸送性を有する材料であればよく、特に材料を限定するものではないが、具体的には、ジフェニル骨格及び図2に示す様な、トリフェニルアミン骨格、スチリルアミン骨格、ヒドラジン骨格、ピラゾリン骨格、カルバゾール骨格、トリフェニルメタン骨格、トリールアミン骨格、芳香族ジアミン骨格(図示例ではオキサジアゾール骨格)を有する材料等が適用可能である。

【0036】正孔注入層3の上には、発光層4が形成されている。発光層4は、全体の膜厚が例えば $10\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ 程度(好ましくは 20 nm 程度)であり、陽極2側に位置し正孔輸送性材料を母材(主材料)として蛍光材料(ドーパント)が含有されている正孔輸送性発光層4aと、陰極6側に位置し電子輸送性材料を母材(主材料)として蛍光材料(ドーパント)が含有されている電子輸送性発光層4bとが直接接している積層構造となっている。ここで、正孔輸送性発光層4aの蛍光材料が本発明でいう第1の蛍光材料、電子輸送性発光層4bの蛍光材料が本発明でいう第2の蛍光材料に相当する。

【0037】各発光層4a、4bの母材である正孔輸送性材料及び電子輸送性材料は、固体状態の蛍光ピーク波長が、 380 nm 以上 510 nm 未満(青色波長領域)である。母材である正孔輸送性材料は価電子帯最高準位が -5.6 eV 以上であるものを用いる。具体的な例を示すと、正孔輸送性でかつ青色の蛍光を示すトリフェニ

ルアミン骨格(図2参照)を有する材料、芳香族ジアミン誘導体、等を挙げることが出来る。

【0038】一方、母材である電子輸送性材料は伝導帯最低準位が -2.7 eV 以下であるものを用いる。具体的な例を示すと、電子輸送性でかつ青色の蛍光を示すベンゾオキサジアゾールフェライト亜鉛錯体(ZnBOX)などの金属錯体、ジスチルベンゼン誘導体、オキサジアゾール骨格を有する材料(以上、図3参照)やスピロ化合物、等を挙げることが出来る。

【0039】ここで、本発明という固体状態の蛍光ピークとは、明確なピーク(線スペクトル)でなくとも、幅を持ったバンドスペクトルであればよい。バンドスペクトルの一例を上記 ZnBOX の発光スペクトルとして、図5に示す。

【0040】また、各発光層4a、4bのドーパントである各蛍光材料は、互いに発光色が異なるとともに、その固体状態の蛍光スペクトルが、正孔輸送性材料及び電子輸送性材料の固体状態の蛍光スペクトルと重なっているかまたは長波長側に位置するものを用いる。

【0041】さらに、本実施形態では、正孔輸送性発光層4bにて蛍光材料から青色発光を行い、電子輸送性発光層4bにて蛍光材料からオレンジ系(緑、橙、赤)色発光を行い、これら2色の総合された発光色として図6の色度図に示す様な白色(ハッチング領域)を得るようするため、各蛍光材料を、以下のようにしている。

【0042】正孔輸送性材料(青色波長領域)に添加される蛍光材料(第1の蛍光材料)としては、固体状態の蛍光ピーク波長が 380 nm 以上 510 nm 未満(青色波長領域)の材料が用いられ、具体的には、ペリレン(図4参照)やテトラフェニルブタジエン(TPB)等

がある。

【0043】また、電子輸送性材料(青色波長領域)に添加される蛍光材料(第2の蛍光材料)としては、固体状態の蛍光ピーク波長が 480 nm 以上 700 nm 未満(オレンジ系色波長領域)の材料が用いられ、具体的には、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン(DCM1、図4参照)、ナイルレッド(Nile Red)やユーロピウム錯体等がある。

【0044】そして、発光層4つまり電子輸送性発光層4bの上には、電子輸送性(電子注入性)の有機材料33から構成された電子注入層5が積層形成されている。この膜厚は 10 nm ~ 100 nm 程度であり、好ましくは 50 nm 程度とできる。この材料は、電子輸送性を有する材料であれば良く、特に材料を限定するものではないが、具体的には、図3に示す様な、金属錯体系の材料、オキサジアゾール骨格を有する材料、ペリレン誘導体、ジスチルベンゼン誘導体などが適用可能である。

【0045】電子注入層5の上には、陰極6が積層形成されている。その膜厚は、 100 nm ~ $1\text{ }\mu\text{ m}$ 程度であ

る。また、構成材料としては、 LiF/Al や LiO/Al などの2層構造、もしくは Mg と Ag 、 Al と Li などの金属原子の混合層を用いることが可能である。このように、EL素子100は、基板1上の一対の電極2、6間に、各注入層3、5を介して発光層4が挟持された構成を有する。

【0046】なお、陽極2から正孔注入層3へ正孔をスムーズに注入するためには、正孔注入層3の伝導帯最低準位と陽極2のイオン化ポテンシャルとを近づけることが好ましい。例えば、ITOからなる陽極2の表面を紫外線(UV)洗浄することで、陽極2のイオン化ポテンシャルを変えることができる。

【0047】また、正孔注入層3を2層以上として、伝導帯最低準位が陽極2のイオン化ポテンシャルに近い材料を、陽極2に接するようにしてもよい。この陽極2側の層としては、具体的には、トリールアミン骨格(図2参照)を有する材料や、銅フタロシアニン(図3参照)等の材料を用いることが好ましい。

【0048】同様に、陰極6から電子注入層5へ電子をスムーズに注入するために、電子注入層5を2層以上の有機材料から構成してもよい。この場合、電子輸送性の高い材料を、陰極6に接するようにするのが好ましい。この陰極6側の層としては、具体的には、アルミキノリノール錯体などの材料を用いることが好ましい。

【0049】また、正孔注入層3と正孔輸送性発光層4aの母材(正孔輸送性材料)、電子注入層5と電子輸送性発光層4bの母材(電子輸送性材料)は、各々、同一の材料を用いることが可能である。

【0050】かかる構成を有するEL素子100は、基板1上に、公知の蒸着法やスパッタリング法等を用いて、陽極2、正孔注入層3、正孔輸送性発光層4a、電子輸送性発光層4b、電子注入層5、陰極6の順に、成膜することで形成される。なお、母材に蛍光材料がドーブされた正孔輸送性発光層4a及び電子輸送性発光層4bは、母材と蛍光材料との共蒸着により成膜できる。

【0051】そして、EL素子100においては、一対の電極2、6間に電圧(例えば数V~数十V)を印加することにより、陽極2から正孔注入層3を介して正孔輸送性発光層4aに正孔を注入し、陰極6から電子注入層5を介して電子輸送性発光層4bに電子を注入する。

【0052】ここにおいて、両発光層4a、4bにおける各母材の固体状態の蛍光ピーク波長を、共に 380 nm 以上 510 nm 未満の範囲にしているため、両母材のエネルギー準位の差は小さく、キャリア(正孔、電子)は界面を越えて両発光層4a、4bに移動して再結合し、励起子を生成する。

【0053】また、両発光層4a、4bの各蛍光材料の固体状態の蛍光スペクトルが、両発光層4a、4bの各母材の固体状態の蛍光スペクトルと重なっているかまたは長波長側に位置するため、各母材のエネルギーギャッ

ブは各蛍光材料と同程度かもしくは大きいものとする。そのため、その大きさが母材に依存する励起子のエネルギーは、これと同程度かもしくは小さいエネルギーを有する各蛍光材料に、同じ発光層内又は界面を越えて他方の発光層に移動する。

【0054】そして、両発光層4a、4bにおける各蛍光材料は、励起子のエネルギーを授受し、各々の固体状態の蛍光ピーク波長に応じた発光色にて同時発光する。即ち、正孔輸送性発光層4bにて蛍光材料から青色発光を行い、電子輸送性発光層4bにて蛍光材料からオレンジ系色発光を行い、これら2色の総合された発光色として白色発光を得ることができる。

【0055】このように、本実施形態の発光層4は、電界印加時に、陽極2または正孔注入層3から正孔を注入することが可能であり、かつ陰極6または電子注入5から電子が注入できる注入機能、注入したキャリア（正孔、電子）を電界の力で移動させる輸送機能、電子と正孔の再結合の場を提供しこれを発光につなげる発光機能を有している。

【0056】なお、EL素子100においては、陽極2に正電圧、陰極6に負電圧を印加して発光させるが、実際は一对の電極2、6間においてチャージの蓄積を緩和して材料の劣化を防止すべく、逆に印加することもある。しかし、逆に印加する場合は、発光には寄与しない。

【0057】ところで、本実施形態では、両発光層4a、4bの各母材の固体状態の蛍光ピーク波長を、可視光領域における最も短波長側である青色波長領域にあるものとし、更に、両発光層4a、4bの各蛍光材料の固体状態の蛍光スペクトルを、両母材の固体状態の蛍光スペクトルと重なっているかまたは長波長側に位置するものとしている。つまり、白色発光に限定しなければ、蛍光材料を、青、緑、赤の各色領域つまり可視光領域全域から任意に選択することができる。

【0058】よって、両発光層4a、4bの各蛍光材料の組合せを適宜変更することで、総合された発光色として上記の白色発光だけでなく、可視光領域における任意な表示色を可能とすることができる。

【0059】また、本実施形態においては、両発光層4a、4bの各蛍光材料のうちの少なくとも一つの伝導帯最低準位を、正孔輸送性材料の伝導帯最低準位と電子輸送性材料の伝導帯最低準位との間とし、かつ、各蛍光材料のうちの少なくとも一つの価電子帯最高準位を、正孔輸送性材料の価電子帯最高準位と電子輸送性材料の価電子帯最高準位との間とすることが好ましい。このことを図7のエネルギー準位を示す図を用いて説明する。

【0060】図7において、線Cは両発光層4a、4bの界面であり、A4a、B4aは各々、正孔輸送性材料の伝導帯最低準位、価電子帯最高準位であり、A4b、B4bは各々、電子輸送性材料の伝導帯最低準位、価電

子帯最高準位である。またA4はA4aとA4bとの間の領域、B4はB4aとB4bとの間の領域であり、D1、D2及びD3は、各々、蛍光材料の伝導帯最低準位、E1、E2及びE3は、各々、蛍光材料の価電子帯最高準位である。

【0061】つまり、上述のエネルギー準位の関係は、各蛍光材料の少なくとも1つがD1及びE1のエネルギー準位を持つ場合と、各蛍光材料の片方がD2及びE2のエネルギー準位を持ち且つ他方がD3及びE3のエネルギー準位を持つ場合とをいう。尚、E2はB4の下側、D3はA4の上側に外れていてもよい。

【0062】両発光層4a、4bの界面のエネルギー障壁は、両発光層4a、4bの伝導帯最低準位の差（A4に相当）、及び、両発光層4a、4bの価電子帯最高準位の差（B4に相当）である。

【0063】本実施形態では、上記エネルギー準位の関係にあるような蛍光材料を添加することにより、両発光層4a、4bの界面のエネルギー障壁A4、B4を緩和させることができる。そして、この緩和により、界面を越えたキャリアや励起子エネルギーの移動を、より容易にすることができるため、界面付近のキャリアの蓄積を抑え、結果的に、より高効率で高輝度なEL素子を実現できる。

【0064】例えば、正孔輸送性材料として図4に示す α -ナフチル・フェニル・ベンゼン（ α -NPD、伝導帯最低準位：-2.4 eV、価電子帯最高準位：-5.4 eV）、電子輸送性材料としてZnBOX（図3参照、伝導帯最低準位：-2.9 eV、価電子帯最高準位：-5.8 eV）を用いた場合、どちらかの輸送性材料に添加される蛍光材料としては、例えばベリレン（図4参照、伝導帯最低準位：-2.75 eV、価電子帯最高準位：-5.5 eV）を用いることができる。

【0065】また、本実施形態においては、各発光層4a、4bにおいて、蛍光材料は母材に対して0.1 wt %～10 wt %の範囲で含有することが好ましい。即ち、蛍光材料が10 wt %よりも多いと濃度消光が発生する。濃度消光とは、蛍光材料が多くなりすぎること、分子レベルで蛍光材料同士が相接（会合）するようになり、その蛍光材料同士で励起子のエネルギーをやり取りしてしまい、結果的に光としてエネルギーを利用できなくなる現象である。逆に、0.1 wt %を下回ると蛍光材料の濃度が薄すぎて、蛍光材料のみでなく、母材からの発光になり、上述のように各蛍光材料の総合された発光色により任意の表示色（例えば白色）を得ることができなくなる。

【0066】本実施形態では、蛍光材料の発光色を任意に変えることで、可視光領域の発光色を網羅できるようにしているため、母材の発光色が支配的となることは好ましくない。また、一般に有機EL素子においては、母材の光へのエネルギー変換効率は蛍光材料よりも低い

め、高輝度な発光が得られなくなる。

【0067】ところで、正孔輸送性材料に添加される蛍光材料と電子輸送性材料に添加される蛍光材料とは、逆であってもよい。例えば、白色を得る組合せにおいて、正孔輸送性発光層4aにおいて正孔輸送性材料が380nm以上510nm未満、蛍光材料が480nm以上700nm未満、電子輸送性発光層4bにおいて電子輸送性材料が380nm以上510nm未満、蛍光材料が380nm以上510nm未満、というように、それぞれ固体状態の蛍光ピーク波長を持つようにしてもよい。

【0068】また、本発明者等の検討によれば、各発光層4a、4bに添加含有される蛍光材料は、正孔輸送性材料及び電子輸送性材料との固体状態の蛍光ピーク波長の関係が上記関係を満足していれば、2種類以上でも構わない。ここで、1つの発光層4a、4bに2種類以上の蛍光材料を含有させる場合、これら2種類以上の蛍光材料を足し合わせた濃度が、0.1wt%~10wt%となるようにする。また、各発光層4a、4bを、更に細分化して2層以上の積層構造とし、各層に異なる種類の蛍光材料を含有させるようにしてもよい。

【0069】例えば、白色を得る組合せにおいて、正孔輸送性発光層4aにおいて正孔輸送性材料が380nm以上510nm未満、蛍光材料が380nm以上510nm未満、電子輸送性発光層4bにおいて電子輸送性材料が380nm以上510nm未満、蛍光材料が480nm以上700nm未満、というように、それぞれ固体状態の蛍光ピーク波長を持ち、且つ、電子輸送性発光層4b中に含有される蛍光材料を2種類以上とした構成とできる。

【0070】また、本実施形態の変形例として、図8(a)に示す様に、基板1の視野方向側の面に偏光フィルタ7を設け、視野方向から入射した外部光が陰極(上部電極)6で反射するのを防止するようにしてもよい。それによって、素子のコントラストが高くなり、視認性を向上させることができる。また、図8(b)に示す様に、基板1と陽極2との間にカラーフィルタや色変換可能な色変換層からなる層8を設け、表示色の多色化を行なうようにしてもよい。

【0071】以上述べてきたように、本実施形態によれば、従来のように、キャリア再結合領域制御層を設けることなく、同時に2色以上の発光を可能にすることで、結果として制御良く高効率な白色発光を含めた多色発光を得ることが可能である。さらに、これら多色化における色合いの調整は、正孔輸送性発光層4aと電子輸送性発光層4bのそれぞれの発光が分離できているため、蛍光材料の含有量や膜厚によって容易に制御可能である。

【0072】次に、本実施形態について、以下の実施例を参照してより具体的に述べるが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0073】

【実施例】(実施例1) 本例は、上記図1に示すEL素子100を基に、以下のような構成とした。ガラス基板1上に、ITO膜からなる陽極2を150nm程度の厚さに形成した。正孔注入層3及び正孔輸送性発光層4aの母材である正孔輸送性材料を、共に、上記 α -NPD(図4参照、伝導帯最低準位: -2.4eV、価電子帯最高準位: -5.4eV、固体状態の蛍光ピーク波長が400nm以上500nm未満)により構成した。

【0074】正孔輸送性発光層4aのドーパントである蛍光材料(第1の蛍光材料)は、ベリレン(図4参照、伝導帯最低準位: -2.75eV、価電子帯最高準位: -5.5eV、固体状態の蛍光ピーク波長が450nm以上460nm未満)を用い、正孔輸送性発光層4a中に1wt%の濃度で添加した。正孔輸送層3の厚さは20nm程度、正孔輸送性発光層4aの厚さも20nm程度とした。

【0075】電子注入層5及び電子輸送性発光層4bの母材である電子輸送性材料を、共に、ベンゾオキサゾールフェライト亜鉛錯体(ZnBOX、図3参照、伝導帯最低準位: -2.9eV、価電子帯最高準位: -5.8eV、固体状態の蛍光ピーク波長が400nm以上480nm未満)により構成した。

【0076】電子輸送性発光層4bのドーパントである蛍光材料(第2の蛍光材料)は、上記DCM1(図4参照、伝導帯最低準位: -3.5eV、価電子帯最高準位: -5.4eV、固体状態の蛍光ピーク波長が570nm以上610nm未満)を用い、電子輸送性発光層4b中に0.25wt%の濃度で添加した。電子輸送性発光層4bの厚さは5nm程度、電子注入層5の厚さは50nm程度とした。

【0077】本例の発光スペクトルを図9に示す。正孔輸送性発光層4aの蛍光材料ベリレンによる450nmの発光と、電子輸送性発光層4bの蛍光材料DCM1による580nmの発光とが同時発光していることが確認された。これら2色の発光によって、色度座標(0.320, 0.350)の色純度のよい白色発光が得られた。この素子の発光特性として、12Vで、10000cd/m²の高輝度な素子が得られた。

【0078】(実施例2) 本例は、上記実施例1とは各発光層4a、4bに含有される蛍光材料を逆にしたものである。即ち、正孔輸送性材料を上記 α -NPD、正孔輸送性材料に添加する蛍光材料(第1の蛍光材料)を上記DCM1(濃度は0.25wt%)、電子輸送性材料を上記ZnBOX、電子輸送性材料に添加する蛍光材料(第2の蛍光材料)を上記ベリレン(濃度は1wt%)とした。本例では、正孔輸送性発光層4aの蛍光材料ベリレンによる450nmの発光と、電子輸送性発光層4bの蛍光材料DCM1による550nmの発光とが同時発光し、上記実施例1と同様に、高輝度な白色が得られた。

【0079】(実施例3) 本例は、蛍光材料を、正孔輸送性発光層4aに1種類、電子輸送性発光層4bに2種類含有させたことが、上記実施例1及び2と異なるものである。正孔輸送性材料を上記 α -NPD、正孔輸送性材料に添加する蛍光材料(第1の蛍光材料)を上記ベリレン(濃度は1wt%)、電子輸送性材料を上記ZnBOXとした。電子輸送性材料に添加する蛍光材料(第2の蛍光材料)は、クマリン6(伝導帯最低準位: -3.2 eV、価電子帯最高準位: -5.5 eV)と、上記ナイルレッド(伝導帯最低準位: -3.5 eV、価電子帯最高準位: -5.4 eV、固体状態の蛍光ピーク波長が600 nm以上650 nm未満)とを用い、それぞれ、電子輸送性発光層4b中に、0.2 wt%、0.1 wt%の濃度で添加した。

【0080】本例では、蛍光ピーク波長が、ベリレンからの450 nm、クマリン6からの530 nm、ナイルレッドからの620 nmの3種類の発光が総合された白色発光を得ることが出来た。このように、蛍光材料の種類を増やすことで、発光色の微妙な変更が可能となる。

【0081】また、本例では、上記実施例1及び2のような2色からなる白色に比べ、赤(R)、緑(G)、青(B)の各系統色が総合された白色であるため、上記図8(b)のようにカラーフィルタを設けた場合や、EL素子をカラーフィルタを有するディスプレイのバックライトに用いた場合に、カラーフィルタのRGBの各輝度を、良好なものとできる。

【0082】(実施例4) 本例も上記第3実施例と同様、蛍光材料を、正孔輸送性発光層4aに1種類、電子輸送性発光層4bに2種類含有させたものであるが、本例では、電子輸送性発光層4bに2種類の蛍光材料(第2の蛍光材料)を含有させるにあたって、電子輸送性発光層4bを正孔輸送性発光層4aと接する側の層と電子注入層5と接する側の層との2層に細分化し、細分化された各層に異なる蛍光材料を含有させたことが主たる相違点である。

【0083】本例の有機EL素子の概略断面構成を図10に示す。ここで、本例では、正孔注入層3として銅フタロシアニン(図3参照、伝導帯最低準位: -3.6 eV、価電子帯最高準位: -5.3 eV)を用い、電子注入層5としてトリス(8-キノリール)アルミニウム錯体(Alq、伝導帯最低準位: -3.1 eV、価電子帯最高準位: -5.6 eV)を用いた。また、陽極2はITO、陰極6はLiF/Alである。

【0084】発光層4のうち正孔輸送性発光層4aは、母材である上記 α -NPD中に上記ベリレンを1.5 wt%添加したもので、厚さ20 nmにて形成した。また、電子輸送性発光層4bは、母材にBAIq(図3参照、伝導帯最低準位: -3.0 eV、価電子帯最高準位: -6.0 eV)を用いた。BAIqを母材として用いることで、発光可能な蛍光材料(色素)は可視光領域

の全てとなる。

【0085】そして、電子輸送性発光層4bにおいて、正孔輸送性発光層4aと接する側の層は、BAIq中に蛍光材料として緑色発光するジメチルキナクリドンを0.5 wt%添加したもの(厚さ10 nm)とし、電子注入層5と接する側の層は、BAIq中に蛍光材料として赤色発光するDCJTb(図11参照)を0.5 wt%添加したもの(厚さ10 nm)とした。本例では、(0.3, 0.350)の色度座標を有する高輝度な白色発光有機EL素子が得られた。

【0086】(実施例5) ところで、上記実施形態及び上記各実施例においては、白色発光を行なう有機EL素子の例を述べてきたが、本発明は正孔輸送性発光層と電子輸送性発光層にて同時発光を行い、可視光領域における任意な表示色を可能とするものであり、単色発光であっても構わない。つまり、本発明でいう第1の蛍光材料と第2の蛍光材料とが同一のもので良い。本実施例は、本発明において青色の単色発光を得るにあたって上記実施例1を変形したものであり、主として実施例1と異なることを述べる。

【0087】本例は、上記図1に示すEL素子100において、電子輸送性発光層4bのみを上記実施例1と異ならせたものである。本例の電子輸送性発光層4bは、母材をベンゾオキサゾールフェライト亜鉛錯体(ZnBOX、図3参照)とし、ベリレン(図4参照)をドーパントとしたもので、電子輸送性発光層4b中にベリレンを1 wt%の濃度で添加した。ここで、電子輸送性発光層4bの厚さは40 nm程度、電子注入層5の厚さは20 nm程度とした。

【0088】本例では、両発光層4a及び4bの蛍光材料ベリレンによる450 nmの発光とにより、色度座標(0.180, 0.270)の色純度のよい青色発光が得られた。この素子の発光特性として、10 Vで、5000 cd/m²の高輝度な素子が得られた。

【0089】なお、上記実施例1及び2において、正孔輸送性材料及び電子輸送性材料は変えずに、蛍光材料としてベリレンとキナクリドンをを用いれば、両蛍光材料の同時発光により、水色が表現でき、また、蛍光材料としてキナクリドンとDCM1を用いれば、両蛍光材料の同時発光により、黄色が表現できる。その他、蛍光材料の組合せにより、紫、黄緑、ピンク等、可視光領域における任意の色発光が可能とできる。なお、発光層(膜厚、濃度等)を変えることによって、母材自身も発光に寄与するようにしてもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係るEL素子の断面構成を示す説明図である。

【図2】上記実施形態に用いられる材料の主骨格を示す図である。

【図3】上記実施形態に用いられる材料の主骨格を示す

図である。

【図4】上記実施形態に用いられる材料の主骨格を示す図である。

【図5】ベンゾオキサゾールフェライト亜鉛錯体 (ZnBOX) の発光スペクトル図である。

【図6】上記実施形態における白色発光領域を示す色度図である。

【図7】上記実施形態における発光層のエネルギー準位を説明する説明図である。

*

*【図8】上記実施形態の変形例を表す図である。

【図9】本発明の実施例1の発光スペクトル図である。

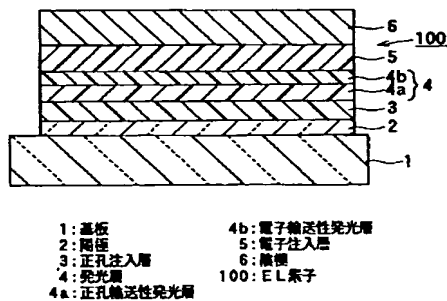
【図10】本発明の実施例4のEL素子の概略断面構成図である。

【図11】蛍光材料であるDCJT Bの主骨格を示す図である。

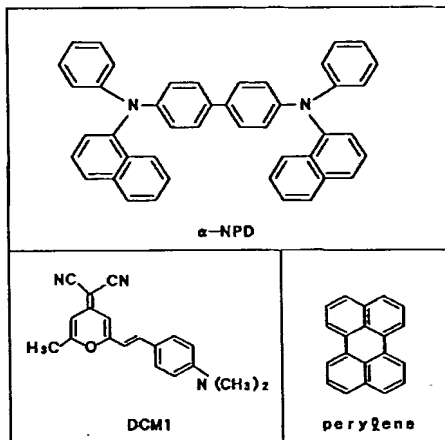
【符号の説明】

2…陽極、4…発光層、4a…正孔輸送性発光層、4b…電子輸送性発光層、6…陰極。

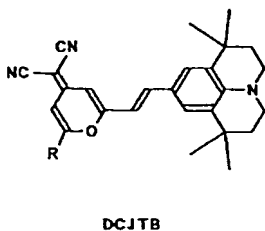
【図1】



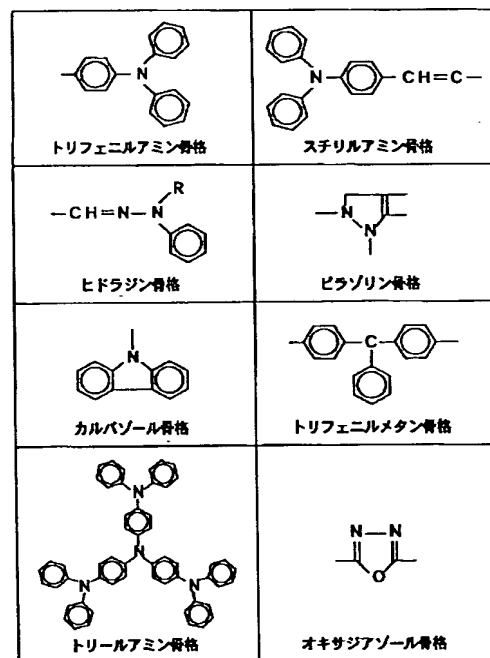
【図4】



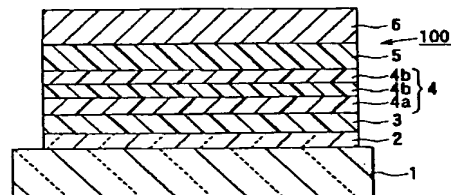
【図11】



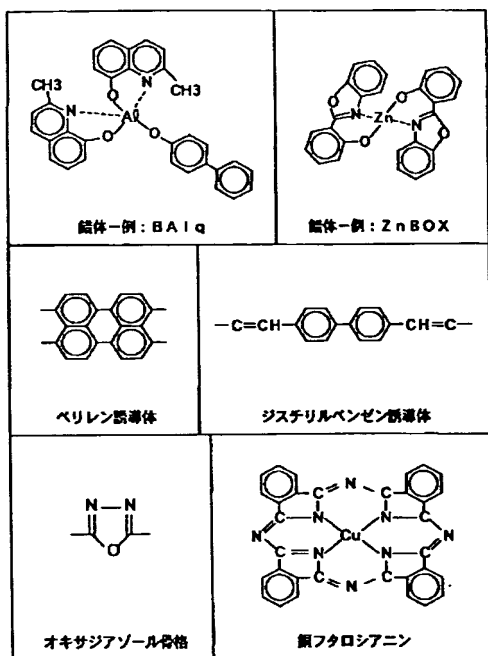
【図2】



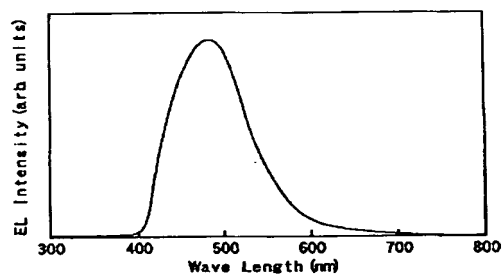
【図10】



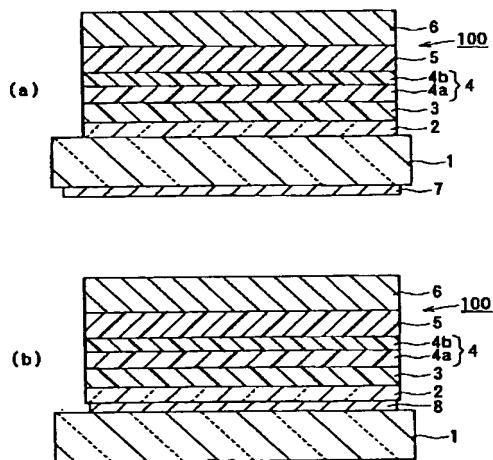
【図3】



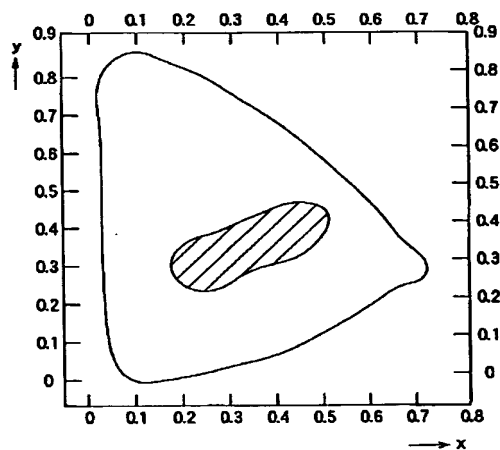
【図5】



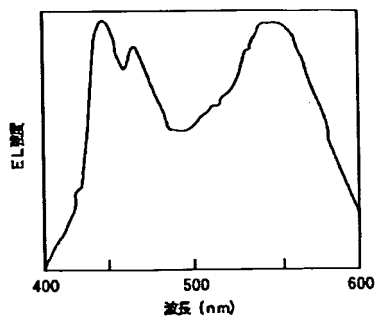
【図8】



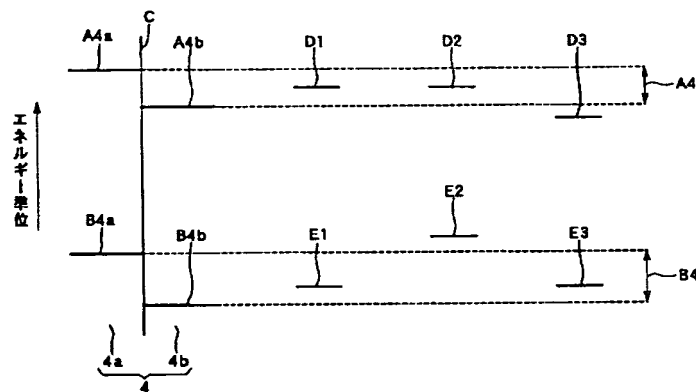
【図6】



【図9】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 石川 岳史

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式
会社デンソー内

(56)参考文献

特開 平6-207170 (J P, A)
特開 平6-158038 (J P, A)
特開 平7-142169 (J P, A)
特開 平10-3990 (J P, A)
国際公開94/6157 (WO, A1)
国際公開98/8360 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H05B 33/00 - 33/28